

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 843 107

②① N° d'enregistrement national : 02 09728

⑤① Int Cl⁷ : C 03 B 5/03, C 03 B 23/055, C 03 C 3/064, 3/089, 3/083, 3/078, 8/14

①② DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 31.07.02.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société anonyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.02.04 Bulletin 04/06.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : JACQUES REMI, JEANVOINE
PIERRE et PALMIERI BIAGIO.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤④ FOUR A CUVES EN SERIE POUR LA PREPARATION DE COMPOSITION DE VERRE A FAIBLE TAUX
D'INFONDUS.

⑤⑦ L'invention concerne un four pour la fusion en continu
d'une composition comprenant de la silice, ledit four com-
prenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves com-
prenant chacune au moins un brûleur immergé dans les
matières fondues. L'invention concerne également le procé-
dé de fabrication de compositions comprenant de la silice à
l'aide du four, la silice et du fondant de la silice étant enfour-
nés dans la première cuve. L'invention permet la réalisation
de frites de coloration de verre, de frites de carrelage et
d'émail avec une forte productivité, de basses températures
et permet de faibles temps de transition.

FR 2 843 107 - A1



FOUR A CUVES EN SERIE POUR LA PREPARATION DE COMPOSITION DE VERRE A FAIBLE TAUX D'INFONDUS

5 L'invention concerne un four comprenant plusieurs cuves en série équipées
chacune d'au moins un brûleur immergé, permettant de fondre efficacement, c'est-
à-dire avec un faible taux d'infondus et pour une consommation réduite d'énergie,
les compositions comprenant de la silice. L'invention concerne plus
particulièrement la préparation de compositions de verre comme les frites de
10 verre, notamment les frites de coloration de verre, ou les frites entrant dans la
composition des émaux, glaçures et engobe, comme l'émail généralement noir,
pouvant contenir de l'oxyde de manganèse, disposé sur le pourtour des vitrage
d'automobile. Rappelons qu'un émail est un verre à bas point de fusion et qui est
destiné à être appliqué en couche sur un support, lequel peut être en céramique
15 (cas de la glaçure), en verre ou en métal. Ces compositions peuvent contenir ou
ne pas contenir des agents colorants, opacifiants ou autres additifs utilisés soit
pour colorer d'autres verres dans la masse, soit pour décorer en surface des
supports céramiques, métalliques, vitreux ou d'autre nature. L'invention permet
notamment non seulement la réalisation aisée des frites pour émaux décrites
20 dans les EP 1067100 et EP 0883579, mais également la réalisation directe
desdits émaux.

Les frites de coloration de verre sont des compositions particulières que
l'on ajoute à une autre composition de verre majoritaire de façon à incorporer un
additif, comme un pigment, à ladite composition majoritaire. Habituellement, une
25 fritte de coloration de verre se présente sous la forme de morceaux de verre,
généralement carrés, au volume allant par exemple de 0,5 à 3 cm³, lesdits
morceaux étant ajoutés à une composition de verre en fusion circulant dans un
canal d'alimentation d'une station de formage, par exemple de verre creux
(flacons, bouteilles, etc). Ces frites solides sont jetées dans le verre majoritaire en
30 fusion, généralement entre 1250 et 1350 °C. La fritte fond alors et se mélange à la
composition de verre majoritaire, le cas échéant sous l'action de moyens
d'homogénéisations comme des agitateurs. La fritte de coloration représente
généralement 1 à 5% de la masse du verre final. En effet, on n'ajoute pas
directement un colorant (ou pigment), généralement un oxyde, à une composition

en fusion, car il aurait tendance à tomber directement au fond et se mélangerait très mal au reste du verre, et de plus il s'envolerait de façon importante sous l'effet des importants flux gazeux provenant des brûleurs. C'est pourquoi on a recours à des frites de coloration de verre, car cela améliore l'homogénéisation avec le verre majoritaire et cela supprime les envols sous l'effet des flux gazeux.

La fusion de la silice, notamment dans le cadre de la réalisation de frites de verre ou d'émail, nécessite un chauffage à haute température et pendant une longue durée afin de réduire le taux d'infondus de silice, ce qui implique l'emploi de matériaux onéreux et ce qui habituellement est réalisé avec de faibles productivités. Ainsi, on sait réaliser une frite de verre par fusion en pot (ou en creuset), lequel est chauffé par des brûleurs. Pour ce faire, il est nécessaire de chauffer à plus de 1200°C pendant 16 heures pour réduire les infondus à un taux acceptable. De plus, une telle technique est du type discontinue (« batch »). Par ailleurs, lorsque l'on souhaite passer d'une composition à une autre dans le cadre de deux campagnes de fabrication différentes, le nettoyage du pot prend beaucoup de temps (long « temps de transition »). En effet, le nettoyage nécessite la réalisation d'une fabrication complète avec un verre neutre (également appelé « verre blanc ») dans lequel les résidus de la campagne précédente vont se diluer. Ce n'est qu'après cette fabrication intermédiaire d'un verre en fait destiné au rebut que la fabrication de la nouvelle composition peut commencer. Par ailleurs, cette technique se traduit par un envol important de matières, notamment de B_2O_3 et autres oxydes. En effet, ces matières ont tendance à être évacuées de la masse des matières vitrifiables sous l'effet d'une part de l'envol physique des poudres entraînées par les flux gazeux produits par les brûleurs, et d'autre part suite à des réactions chimiques, notamment entre oxydes et eau ou entre oxydes et fondant, lesdites réaction chimiques donnant lieu à la formation de gaz se condensant dans les parties froides du four comme les conduits d'évacuation des fumées. Ces deux phénomènes contribuent tous deux au phénomène dit des envols lesquels se traduisent par un bilan matière de fabrication plus défavorable (comparaison entre les quantités introduites et les quantités obtenues dans la composition finale).

L'invention résout les problèmes sus-mentionnés. Le procédé selon l'invention mène avec de fortes productivités, de faibles envols et de courts temps de séjour des matières vitrifiables, à des compositions de verre avec peu

d'infondus, voire exemptes d'infondus. De plus, les temps de transition permettant de passer d'une composition à une autre sont très courts. Notamment, l'invention permet généralement l'usage de plus faibles température et donc l'usage de matériaux moins onéreux. Grâce aux faibles temps de transition qu'il permet, le four selon l'invention peut également servir à la préparation d'émail prêt à l'emploi (pour le bâtiment ou les vitrages automobile ou autre) c'est-à-dire un émail obtenu directement à partir de ses matières premières et broyées ensuite et non plus comme dans le cas de l'art antérieur un émail obtenu par mélange d'une fritte broyée et du pigment.

10 La disposition selon l'invention de plusieurs réacteurs en série permet d'abaisser considérablement la température des réacteurs tout en conservant la qualité du produit fini exprimée en termes d'infondus, d'homogénéité et même de niveau général de bouillons (c'est-à-dire la quantité de bulles restant piégées dans le produit fini). Ceci est un avantage important lorsque les matières à fondre
15 contiennent des éléments volatils comme l'oxyde de bore, l'oxyde de zinc, l'oxyde de sélénium ou autre, car alors, les émissions dans les fumées, étant en relation en général de type exponentielle avec la température, sont limitées. Le lavage des fumées s'en trouve d'autant facilité.

La plus faible température des réacteurs présente également l'avantage de
20 ce que les infiltrations de verre dans les interstices des réfractaires du four sont moins importantes. En effet, la masse fondue infiltrée se solidifie plus vite dans le réfractaire du fait de la plus faible température et bouche l'interstice à un niveau plus proche de l'intérieur du four.

Un autre avantage de l'invention réside dans le fait que les verres et
25 notamment les frites étant en général très agressifs pour les matériaux réfractaires, un niveau bas de température permet d'allonger la durée de vie du four. On peut ainsi utiliser une construction classique en verrerie : réfractaire en contact avec le verre fondu, un isolant étant placé derrière ledit réfractaire. On peut aussi choisir pour la totalité ou une partie seulement du four une solution
30 consistant en l'utilisation d'un ensemble comprenant un réfractaire en contact avec le verre fondu, une tôle métallique refroidie étant placée derrière ledit réfractaire, cette solution étant recommandée dans le cas où l'on privilégie la durée de vie sur la consommation spécifique, et de plus, cette solution permet de supprimer les

— risque de coulée hors du four en raison de la grande fluidité des compositions. Le refroidissement peut être assuré par un ruissellement d'eau sur la partie extérieure de la tôle ou par un tube de circulation d'eau continu enroulé et soudé sur ladite tôle.

5 Le procédé selon l'invention fait intervenir la fusion en continu d'une composition comprenant de la silice dans un four comprenant au moins deux cuves et de préférence trois cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, la première cuve étant généralement portée à une température plus forte que la première. De la silice et
10 du fondant de la silice sont enfournés dans la première cuve. Généralement, l'essentiel de la silice de la fritte, soit au moins 80% et de préférence au moins 90% en poids de la silice de la fritte et de préférence la totalité est enfournée dans la première cuve, laquelle est généralement plus chaude que la ou les autres cuves du four. Généralement, au moins 80% et de préférence au moins 90% en
15 poids et même la totalité du fondant de la silice est enfourné dans la première cuve.

 Les brûleurs immergés ont la double fonction de chauffer les matières vitrifiables et d'homogénéiser la composition. Compte tenu du fort brassage qu'ils produisent, le frottement et la projection des matières fondues contre les parois
20 est habituellement à l'origine d'une usure desdites parois, non seulement sous le niveau des matières fondues mais également au-dessus, notamment au niveau de la voute, du fait des projections importantes. Cependant l'invention permet de réduire de façon significative ce phénomène du fait des plus faibles températures nécessaires, notamment lorsque seule la première cuve présente une forte
25 température pour fondre efficacement l'essentiel de la silice, la ou les autres cuves suivantes étant portées à une température plus modérée. Du fait de cette température plus modérée, la matière fondue est plus visqueuse et les projections et mouvements de matière fondue sont moins importants ce qui se traduit par une usure plus faible des parois. De plus, les matières fondues plus visqueuse
30 montrent une plus faible tendance à s'introduire dans les interstices ou défauts des parois, ce qui facilite également la purge du four dans le cas d'un changement de composition à fabriquer (réduction du temps de transition). Généralement, la première cuve est portée à la température la plus forte du four, la ou les autres

cuve présentant soit une température identique soit une température plus faible. Généralement, la ou les cuves après la première, présentent une température inférieure à celle de la première, cette différence étant généralement d'au moins 80°C et pouvant aller par exemple jusqu'à 200°C.

- 5 Généralement, la première cuve est portée à une température allant de 1000 à 1350°C et plus généralement de 1230 à 1350 °C et le four comprend au moins une autre cuve portée à une température inférieure à 1150°C. Le four comprend donc généralement au moins deux cuves présentant entre elles une différence de température d'au moins 80°C, la première recevant l'essentiel de la
- 10 silice et étant la plus chaude. Selon l'invention, l'usage d'une seule cuve portée à la plus haute température, suivi d'une autre cuve à une plus basse température, permet de fondre efficacement les matières vitrifiables avec un taux d'infondus final très faible, voire nul. Les grains de silice sont majoritairement fondus dans la première cuve. Les grains n'ayant pas été entièrement fondus dans la première
- 15 cuve le sont dans au moins une autre cuve qui suit. Globalement, l'invention permet la réduction de l'usage de matériaux de construction onéreux du fait des plus faibles températures nécessaires et/ou des fortes vitesses de production, notamment dans le cas où au moins une cuve fonctionne à une température inférieure à celle de la première cuve, tout en procurant une absence d'infondus et
- 20 avec une forte productivité.

La première cuve est équipée de moyens d'enfournement de matières vitrifiables. On introduit généralement dans cette première cuve l'essentielle de la silice nécessaire à l'élaboration de la composition finale ainsi que le fondant de la silice. Ce fondant est généralement Na_2CO_3 , lequel se transforme en Na_2O au

25 cours de la vitrification. On peut également introduire dans cette première cuve un fluidifiant tel que B_2O_3 . On peut également alimenter la première cuve en déchets combustibles comme par exemple des matières plastiques, du charbon, des huiles usagées, des déchets de pneu, etc, de façon à réduire les coûts énergétiques. Les matières premières peuvent être broyées ou micronisées et présenter une

30 granulométrie fine. Cependant, grâce à son efficacité pour fusionner les matières vitrifiables (faible taux d'infondus), le four peut également être alimenté en matières premières naturelles de granulométrie relativement grossière. Compte tenu du degré intense de brassage procuré par les brûleurs immergés, il n'est pas

indispensable de mélanger les matières premières avant enfournement dans chaque cuve. On peut utiliser cet avantage pour préchauffer par exemple la silice séparément des autres matières premières, par la fumée de combustion, ce qui procure une diminution du coût énergétique.

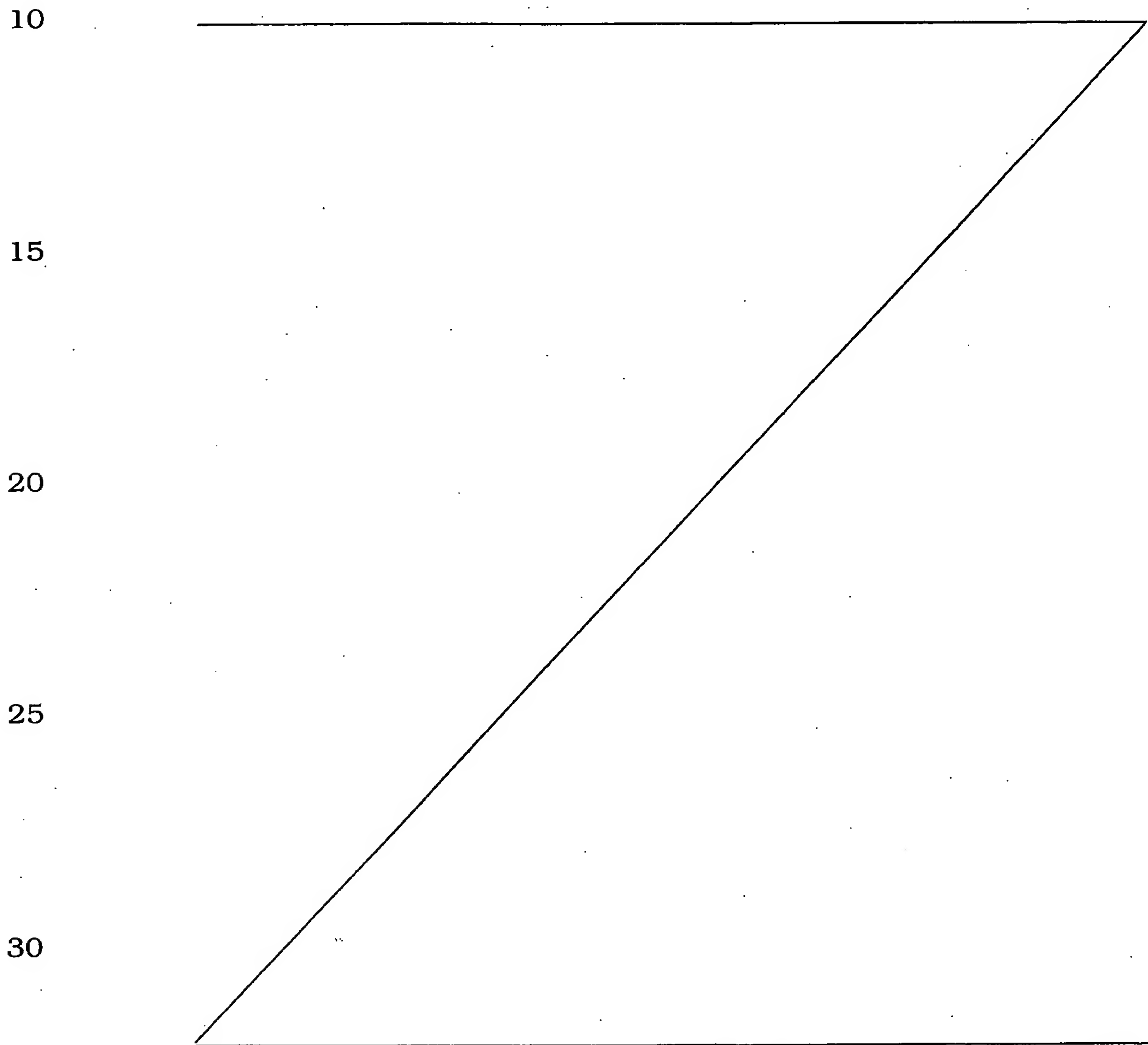
On peut introduire toutes les matières vitrifiables dans la première cuve. De préférence, on introduit cependant les matières vitrifiables autres que la silice, le fondant de la silice et le fluidifiant, dans au moins une cuve située en aval de la première cuve, et de préférence dans la cuve située directement après la première cuve, c'est-à-dire la deuxième cuve. L'ajout des matières vitrifiables autres que la silice, le fondant de la silice et le fluidifiant dans une cuve en aval de la première cuve permet de réduire le phénomène des envols de ces matières. En effet, la première cuve étant la plus chaude du four, l'introduction de ces matières dans une autre cuve se traduit par une réduction des envols de ces matières en raison de la température plus basse de la cuve d'introduction.

De préférence, on ajoute également le fluidifiant dans au moins une cuve située en aval de la première cuve, et de préférence dans la cuve située directement après la première cuve, c'est-à-dire la deuxième cuve. Ceci est plus particulièrement recommandé si la première cuve est plus chaude que la ou les autres cuves. En effet, si l'on ajoute le fluidifiant dans la première cuve, la viscosité du verre, déjà assez faible du fait de la forte température, est encore réduite. Cela a pour conséquence de favoriser les mouvements du verre en fusion et cela aggrave d'autant le problème de l'abrasion des parois de la première cuve. Le fait que le fluidifiant ne soit pas introduit dans la première cuve permet de conserver une plus forte viscosité dans la première cuve. Par ailleurs, comme le fluidifiant est introduit dans au moins une autre cuve à plus basse température que la première cuve, il est introduit en un endroit où la viscosité du verre est plus élevée du fait de la plus faible température et la diminution de viscosité que son ajout procure peut de ce fait être plus facilement toléré.

L'invention concerne également un procédé de préparation en continu de compositions comprenant de la silice par fusion dans un four comprenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, de la silice et du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve, au moins 90 % de la silice et au moins

90% du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve, le four étant alimenté en un fluidifiant dont au moins 90% est introduit dans la seconde cuve du four.

- 5 Les matières vitrifiables autres que la silice, le fondant de la silice et le fluidifiant sont généralement au moins un oxyde d'un métal comme le Chrome, le Cobalt, le Cuivre, le Nickel, le Selenium, le zirconium, le titane, le manganèse, le praséodyme, le fer, le zinc. Ces oxydes jouent généralement le rôle de colorant où d'opacifiant.



La composition finale comprend généralement 10 à 70 % en poids de SiO_2 , par exemple 40 à 70% en poids de SiO_2 .

La composition finale comprend généralement 0,3 à 30 % en poids de Na_2O , par exemple 20 à 30% en poids de Na_2O .

5 La composition finale comprend généralement 5 à 30 % en poids de B_2O_3 , par exemple 5 à 15% de B_2O_3 ,

La composition finale comprend généralement 0,3 à 35 % en poids (par exemple 3 à 20% en poids) d'au moins un oxyde d'un élément autre que Si, Na et B, lequel est généralement au moins l'un des métaux suivants : le Chrome, le
10 Cobalt, le Cuivre, le Nickel, le Selenium, le zirconium, le titane, le manganèse, le praséodyme, le fer, le zinc.

Notamment dans le cas de la fabrication d'une fritte de coloration de verre, la composition finale peut comprendre 40 à 70 % en poids de SiO_2 , 20 à 30 % en poids de Na_2O , 5 à 15 % en poids de B_2O_3 , et 3 à 20 % en poids d'au moins un
15 oxyde d'un métal autre que Si, Na et B, lequel est généralement au moins l'un des métaux suivants : le Chrome, le Cobalt, le Cuivre, le Nickel, le Selenium, le zirconium, le titane, le manganèse, le praséodyme, le fer, le zinc.

La composition finale peut contenir des oxydes d'un même métal sous plusieurs degré d'oxydation différents. C'est notamment le cas des frites
20 contenant un mélange Cr_2O_3 / CrO_3 ou un mélange CuO / Cu_2O . Le réglage du rapport massique des oxydes aux degrés d'oxydation différents au sein de la même composition permet d'influencer la coloration de la fritte finale. L'invention permet un tel réglage en jouant sur le caractère plus au moins oxydant de la flamme des brûleurs immergés, et plus particulièrement des brûleurs immergés de
25 la dernière cuve du four selon l'invention. On influence le caractère plus ou moins oxydant d'une flamme par l'ajustement de la proportion de l'oxydant de la flamme (air ou oxygène) par rapport à celle du combustible.

Le four selon l'invention comprend au moins deux cuves et comprend de préférence trois cuves. Lorsque le four comprend deux cuves, notamment lorsqu'il
30 fabrique une fritte de verre, la première cuve peut être portée à une température allant de 1230 à 1350 °C et la seconde cuve à une température allant de 900 à 1150°C. Le cas échéant, le réglage du degré d'oxydation de certains oxydes (comme ceux de Cu ou Cr) est réalisé dans la seconde cuve. Lorsque le four

comprend trois cuves, notamment lorsqu'il fabrique une fritte de verre, la première cuve peut être portée à une température allant de 1230 à 1350 °C, la seconde être portée à une température allant de 1000°C à 1150°C et la troisième à une température allant de 900°C à 1000°C. Le cas échéant, le réglage du degré d'oxydation de certains oxydes (comme ceux de Cu ou Cr) est réalisé dans cette troisième cuve. Dans le cas d'un four à trois cuves, aucune matière n'est généralement enfournée dans la troisième cuve.

Selon une variante de l'invention, le four comprend au moins trois cuves en série, la seconde étant portée à une température allant de 1000°C à 1150°C et la troisième à une température allant de 900°C à 1000°C, au moins un oxyde d'un métal étant introduit dans la seconde cuve du four, l'oxyde présentant plusieurs degrés d'oxydation, et le(s) brûleur(s) immergé(s) de la troisième cuve ayant une flamme suffisamment oxydante pour que le degré d'oxydation de l'oxyde augmente en passant de la seconde à la troisième cuve.

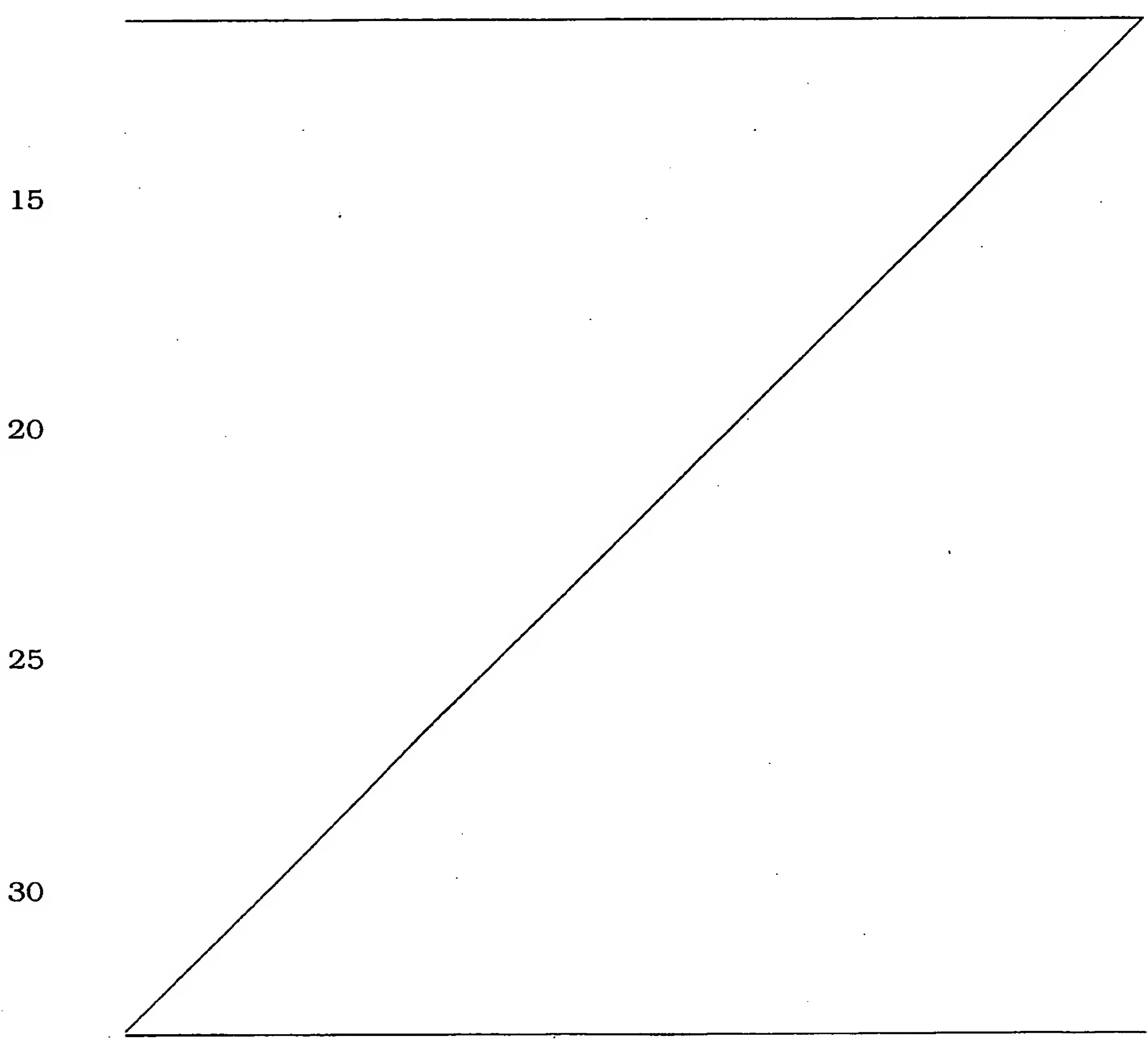
Les différentes cuves du four peuvent par exemple chacune avoir un volume utile (c'est-à-dire égal au volume de verre contenu) allant de 100 à 500 litres. Notamment, dans le cas d'un four à trois cuves, la première cuve peut avoir un volume utile allant de 250 à 350 l, la seconde un volume utile allant de 150 à 250 l et la troisième un volume utile allant de 100 à 200 litres. Au-dessus du volume utile occupé par le verre, il est recommandé de prévoir un volume libre important pour chaque cuve, par exemple allant de 0,3 à 1 fois le volume utile de ladite cuve.

Le verre s'écoule de la première cuve vers la dernière par gravité. Les différentes cuves en série communiquent par le biais de gorges où de déversoirs.

Les cuves peuvent avoir toute forme adaptée, être à section carrée, rectangulaire, polygonale où même circulaire. La forme cylindrique (section circulaire, l'axe du cylindre étant vertical) est préférée car elle présente l'avantage que le verre est plus efficacement homogénéisé (moins de volumes morts peu brassés). Cette forme cylindrique présente de plus l'avantage de pouvoir utiliser des réfractaires non façonnés pour la constitution du garnissage des parois, comme l'utilisation d'un béton réfractaire à liant hydraulique.

Les cuves peuvent être refroidies par ruissellement d'eau sur leur surface externe ou par un tube de circulation d'eau continu enroulé et soudé sur ladite tôle.peut

- 5 En sortie du four selon l'invention, la masse fondue peut être amenée vers un canal chauffé classiquement par radiation pour améliorer l'affinage ou un bassin d'affinage. Dans un tel bassin, le verre est étalé sur une faible profondeur, par exemple allant de 3 mm à 1 cm et chauffé de façon à être efficacement dégazé. Cette étape d'affinage est généralement réalisée entre 1050 et 1200°C.
- 10 Le verre est ensuite amené à une station de formage tel qu'un laminage (cas de la



réalisation de fritte). Un laminage, connu en lui-même, est habituellement réalisé entre 800 et 950°C et conduit à la formation des carrés de fritte.

Les matières enfournées peuvent l'être à l'aide de vis sans fin.

L'invention permet notamment la réalisation des compositions de frites de coloration suivantes :

1. Fritte dite « au Chrome » utilisée pour donner une coloration vert-jaune :

25% Na_2O ,
10% B_2O_3 ,
2,9% d'oxyde de chrome (mélange Cr_2O_3 / CrO_3),
62,1% SiO_2 ;

2. Fritte dite « au Cobalt » utilisée pour donner une coloration bleu :

25% Na_2O ,
10% B_2O_3 ,
5% CoO
60% SiO_2 ;

3. Fritte dite « au cuivre » (mélange CuO / Cu_2O) utilisée pour donner une coloration bleu :

25% Na_2O ,
10% B_2O_3 ,
14,7% d'oxyde de cuivre (mélange CuO / Cu_2O),
0,3% CoO ,
50% SiO_2 ;

Les frites habituellement dites « au Nickel » ou au « Selenium » peuvent également être réalisées dans le cadre de l'invention.

L'invention permet également la réalisation des frites de carrelage, par exemple celle de composition suivante :

1% Na_2O ,
9% B_2O_3 ,
8% Al_2O_3 ,
6% CaO ,
3% MgO ,
6% K_2O ,
8% ZrO_2 ,

9% ZnO,
50% SiO₂.

L'invention permet également la réalisation d'une fritte de verre au zinc
comme par exemple la suivante :

| | | |
|----|--|-----------|
| 5 | ZnO | 18 – 30 % |
| | SiO ₂ | 16 – 50 % |
| | B ₂ O ₃ | 10 – 25 % |
| | Al ₂ O ₃ | 1 – 4 % |
| | F | 0 – 5 % |
| 10 | Oxydes alcalins | 6 – 15 % |
| | (le plus souvent Na ₂ O et/ou K ₂ O) | |
| | TiO ₂ | 0 – 8 % , |

cette dernière composition pouvant entrer dans la composition d'un émail noir
pour vitrage automobile comme décrit dans EP 1067100. Cette fritte au zinc peut
15 ainsi être ajoutée à un verre riche en oxyde de manganèse pour produire un émail
contenant du zinc et du manganèse. Un tel émail trouve une utilité notamment en
surface du pourtour de vitrages pour automobile. L'invention permet cependant
également la réalisation direct de l'émail dans le four selon l'invention.

L'invention permet également la réalisation d'une fritte de verre comme par
20 exemple la suivante :

| | | |
|----|--------------------------------|---------|
| | Bi ₂ O ₃ | 50-70 % |
| | SiO ₂ | 15-30 % |
| | B ₂ O ₃ | 1-13 % |
| | Na ₂ O | 0,5-7 % |
| 25 | Al ₂ O ₃ | 0,5-7 % |

cette dernière composition pouvant entrer dans la composition d'un émail noir
pour vitrage automobile comme décrit dans EP 0883579. Cette fritte peut ainsi
être ajoutée à un dérivé du manganèse (du type oxyde ou carbonate) pour
produire un émail au manganèse. Un tel émail trouve une utilité notamment en
30 surface du pourtour de vitrages pour automobile. L'invention permet cependant
également la réalisation direct de l'émail au manganèse par le four selon
l'invention.

L'invention permet la réalisation direct d'un émail, par exemple celui présentant la composition suivante : 7,7 % B_2O_3 , 45,5 % Bi_2O_3 , 12,2 % SiO_2 , 1,8 % Na_2O , 2,8 % Al_2O_3 et 30 % MnO_2 .

La figure 1 représente un four à trois cuves (1,2,3) selon l'invention. Ces
5 cuves sont équipées de brûleurs immergés 4 dont les gaz rendent la masse de verre mousseuse. Le niveau du verre est représenté par 5. La silice et le fondant de la silice sont enfournés dans la première cuve en 6. Le fluidifiant et les oxydes de coloration sont enfournés dans la seconde cuve en 7. Le verre passe de la première cuve vers la deuxième cuve par la gorge 8 et de la deuxième cuve vers
10 la troisième par le déversoir 9. La seconde cuve est équipée d'une cheminée 10 pour l'évacuation des fumées. Le verre quitte la troisième cuve pour subir une étape d'affinage dans le bassin 13. Ce bassin est chauffé indirectement à partir des brûleurs 14 au travers d'une pierre réfractaire 15. Un tel montage contribue également à la réduction des envols. Les fumées des brûleurs 14 s'échappent par
15 l'ouverture 12. La composition de fritte final est ensuite évacuée en 16 pour aller à la station de laminage non représentée.

Selon cette configuration de four, et dans le cadre de la réalisation d'une fritte de verre au chrome, la première cuve peut être portée à 1250°C, la seconde à 1100°C et la troisième à 1000°C. La troisième sert surtout au réglage du degré
20 d'oxydation de l'oxyde de chrome que l'on influence par le caractère plus ou moins oxydant de la flamme de la troisième cuve.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation en continu de compositions comprenant de la silice par fusion dans un four comprenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues, de la silice et du fondant de la silice étant enfournés dans la première cuve.
5
2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que au moins 90 % de la silice et au moins 90% du fondant de la silice sont enfournés dans la première cuve.
3. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le four est alimenté en un fluidifiant dont au moins 90% est introduit dans la seconde cuve du four.
10
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la première cuve est chauffée à une plus forte température que la ou les autres cuves du four.
15
5. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la différence de température entre la première cuve et la ou les autres cuves est d'au moins 80°C.
6. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la première cuve est portée à une température allant de 1230 à 1350 °C et en ce que la ou les autres cuves sont portées à une température d'au plus 1150°C.
20
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition finale comprend 10 à 70 % en poids de SiO_2 , 0,3 à 30 % en poids de Na_2O , 5 à 30 % en poids de B_2O_3 , et 0,3 à 35 % en poids d'au moins un oxyde d'un métal autre que Si, Na et B.
25
8. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la composition finale est une fritte comprenant 40 à 70 % en poids de SiO_2 , 20 à 30 % en poids de Na_2O , 5 à 15 % en poids de B_2O_3 , et 3 à 20 % en poids d'au moins un oxyde d'un métal autre que Si, Na et B.
30
9. Procédé selon l'une des deux revendications précédentes caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel, le selenium, le zirconium, le titane, le manganèse, le praséodyme, le fer, le zinc.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que au moins un oxyde d'un métal est introduit dans la seconde cuve du four.
- 5 11. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le four comprend au moins trois cuves en série, la seconde étant portée à une température allant de 1000°C à 1150°C et la troisième à une température allant de 900°C à 1000°C.
- 10 12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'oxyde présente plusieurs degrés d'oxydation, et en ce que le(s) brûleur(s) immergé(s) de la troisième cuve a une flamme suffisamment oxydante pour que le degré d'oxydation de l'oxyde augmente en passant de la seconde à la troisième cuve.
- 15 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition est une fritte de coloration ou une fritte de carrelage ou un émail.
14. Four pour la fusion en continu d'une composition comprenant de la silice, ledit four comprenant au moins deux cuves en série, lesdites cuves comprenant chacune au moins un brûleur immergé dans les matières fondues.

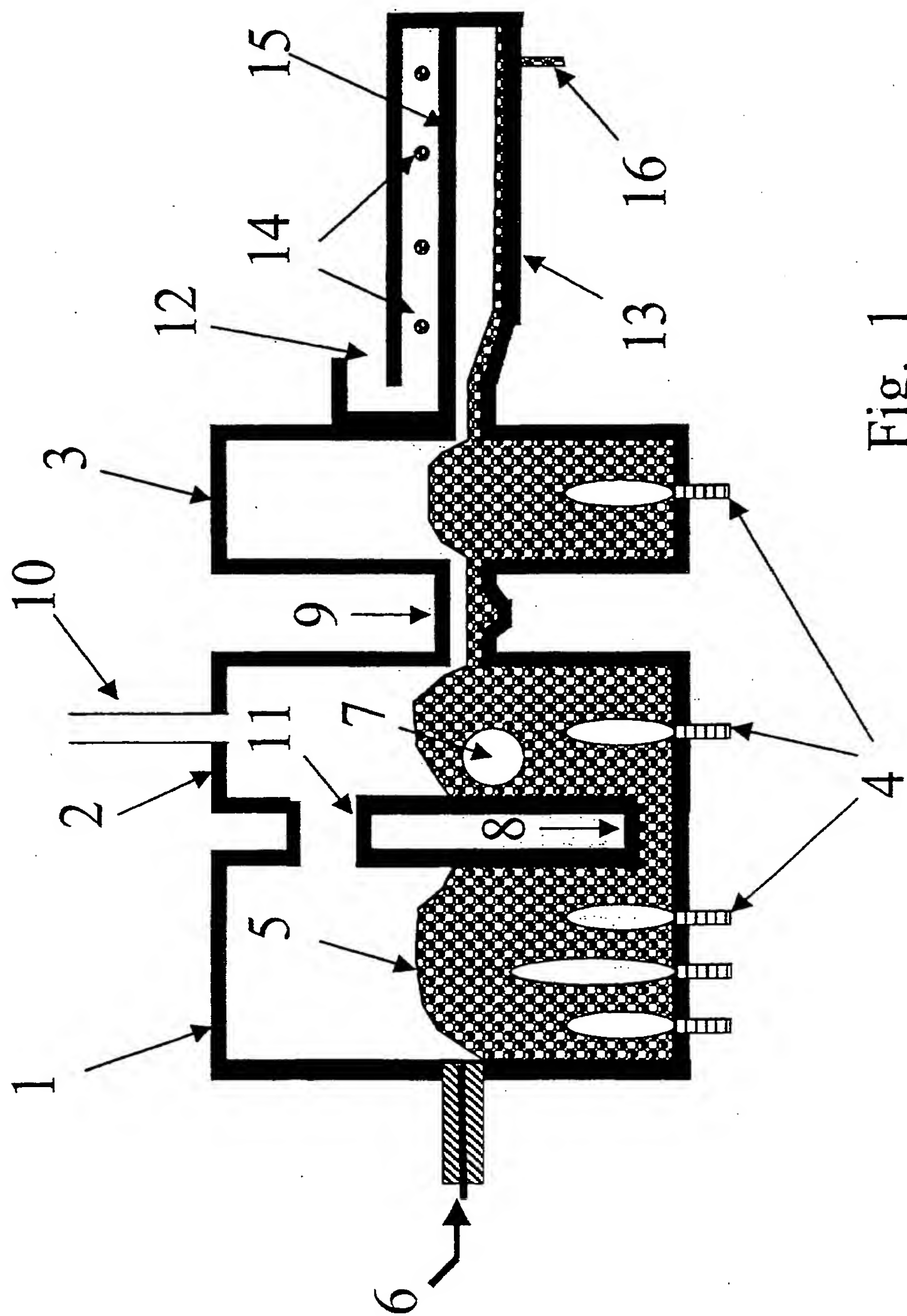


Fig. 1



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 622498
FR 0209728

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|---|----------------------------------|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | US 3 170 781 A (KEEFER G E) 23 février 1965 (1965-02-23) * le document en entier * | 1,2,14 | C03B5/03 C03B23/055 C03C3/064 C03C3/089 C03C3/083 C03C3/078 C03C8/14 |
| X | US 4 877 449 A (KHINKIS M J) 31 octobre 1989 (1989-10-31) * revendications 1,36; figure 3 * | 1,2,14 | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 041 (C-211), 22 février 1984 (1984-02-22) & JP 58 199728 A (KOGYO GIJUTSUIN; OTHERS: OJ), 21 novembre 1983 (1983-11-21) * abrégé * | 1,14 | |
| A | GB 1 028 481 A (SELAS CORP) 4 mai 1966 (1966-05-04) * figures 1,4-6 * | 1,14 | |
| A | US 5 630 369 A (EDLINGER A) 20 mai 1997 (1997-05-20) * figure 1 * | 1,14 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| | | | C03B |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 1 avril 2003 | | Stroud, J | |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

2043107

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0209728 FA 622498**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d'01-04-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 3170781 A | 23-02-1965 | AUCUN | |
| US 4877449 A | 31-10-1989 | AUCUN | |
| JP 58199728 A | 21-11-1983 | JP 1303674 C | 28-02-1986 |
| | | JP 60031772 B | 24-07-1985 |
| GB 1028481 A | 04-05-1966 | BE 647182 A | 27-10-1964 |
| | | DE 1233983 B | 09-02-1967 |
| | | FR 1402945 A | 18-06-1965 |
| | | GB 1028482 A | 04-05-1966 |
| | | US 3260587 A | 12-07-1966 |
| | | US 3248205 A | 26-04-1966 |
| US 5630369 A | 20-05-1997 | AT 401301 B | 26-08-1996 |
| | | AT 129793 A | 15-12-1995 |
| | | WO 9501312 A1 | 12-01-1995 |
| | | AT 166329 T | 15-06-1998 |
| | | CA 2143614 A1 | 12-01-1995 |
| | | DE 59406020 D1 | 25-06-1998 |
| | | DK 659170 T3 | 08-03-1999 |
| | | EP 0659170 A1 | 28-06-1995 |
| | | ES 2118421 T3 | 16-09-1998 |
| | | GR 3027615 T3 | 30-11-1998 |